

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-77608

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/30

識別記号

庁内整理番号

9018-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-247452

(22) 出願日 平成5年(1993)9月7日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 北 村 秀 一

茨木市中津町21-2

(72) 発明者 加 藤 邦 泰

京都市上京区下立売通千本東入ル田中町
419

(54) 【発明の名称】 偏光板

(57) 【要約】

【目的】 高温下での耐湿熱性に優れ、車両用途、各種工業計器類の表示等の過酷な条件で使用された場合でも高偏光度、高単体透過率を保持した偏光板を提供すること。

【構成】 ヨウ素又は二色性染料の吸着配向により偏光性能が付与されたポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも片面に保護フィルムを貼り合わせてなり、80℃、90%RH、500時間放置後の偏光度が95%以上、単体透過率が38%以上であることを特徴とする偏光板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヨウ素又は二色性染料の吸着配向により偏光性能が付与されたポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも片面に保護フィルムを貼り合わせてなり、80℃、90%RH、500時間放置後の偏光度が95%以上、単体透過率が38%以上であることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】 保護フィルムの透湿度が80℃、90%RHで $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 100\mu$ 以下で、かつ光弾性係数が $1 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の偏光板。

【請求項 3】 保護フィルムが熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の偏光板。

【請求項 4】 ポリビニルアルコール系フィルムの平均重合度が2600以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の偏光板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐湿熱性に優れた高偏光度、高単体透過率を有する偏光板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、卓上電子計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等に液晶表示装置が用いられ、これに伴い高偏光性能を有する偏光板の需要も増大している。特に、計器類においては過酷な条件で使用される場合が多いので耐湿熱性を保持した高偏光度の偏光板が要請されている。

【0003】しかしながら、従来よりポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素又は二色性染料を吸着させたポリビニルアルコール系偏光フィルムが汎用されているが、一般に耐湿熱性が悪く、特に高温多湿の環境下では多ヨウ素イオンの解離、ヨウ素脱離等の変色が起こって偏光性能が低下し、信頼性が欠けるものであった。

【0004】かかる欠点を解決すべく特開昭59-159109号公報には、透湿度が $10\text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 以下の高分子化合物膜（高密度ポリエチレン又はポリプロピレン）を吸水性の偏光膜の両面にコート、貼り合わせもしくは密封袋上に形成せしめ保護膜とした偏光板が開示されている。

【0005】又、特開昭60-159704号公報には、100℃、30分間加熱後の収縮率が1.0%以下であるように耐熱性が付与された偏光ポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも一面に、80℃、95%RHでの透湿度が $55\text{ g/m}^2\text{ hr}$ 以下の保護フィルムとして、例えばポリメチルメタクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等のフィルムを貼り合わせてなる偏光板が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭59-159109号公報開示技術では、70℃、90%RH程度の高湿多湿下での耐久性能の改善効果は認められるものの、より高偏光度を必要とする偏光板用途に対しては、高密度ポリエチレン等の樹脂では、光弾性係数が大きい為僅かな応力により位相差が生じ易く、光学斑の原因となり高偏光性能を満足することが困難である。又、特開昭60-159704号公報においては、偏光性を有するポリビニルアルコール系フィルムの湿潤による変色の軽減が図られているものの、保護フィルムに使用されているポリメチルメタクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等のフィルムの透湿度が高く、最近の高偏光性能を必要とする偏光板の耐久性能に対してはまだまだ満足できるものではなく、より一層の改善が望まれていた。

【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、かかる欠点を改良すべく鋭意検討した結果、ヨウ素又は二色性染料の吸着配向により偏光性能が付与されたポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも片面に、80℃、90%RHで透湿度が $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 100\mu$ 以下の保護フィルムを貼り合わせることににより80℃、90%RH、500時間放置後の偏光度が95%以上、単体透過率が38%以上という結果になる高偏光性能を有する耐湿熱性に優れた偏光板が得られることを見だし本発明に至った。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の偏光フィルムはポリビニルアルコール系フィルムの一軸延伸フィルムである。ポリビニルアルコールは通常、酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、本発明では必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニル等の共重合可能な成分を含有していても良い。

【0009】ポリビニルアルコールにおけるケン化度は85~100モル%、好ましくは98~100モル%が実用的である。又、本発明のポリビニルアルコールの平均重合度としては、本発明の効果をj得るためには1100以上、好ましくは1500以上、更に好ましくは2600~5000の高重合度ポリビニルアルコールが有利である。

【0010】平均重合度が1100未満では、初期偏光性能（偏光度、透過率）が低く、又高温多湿の条件下において光学性能の低下が大きく本発明の効果が得難い。

【0011】ポリビニルアルコール系フィルムの製造法としては、ポリビニルアルコールを水又は有機溶媒に溶解した原液を流延製膜して、延伸してヨウ素染色又はアゾ系、アントラキノ系、テトラジン系等の二色性染色

で染色するか、延伸と染色を同時に行うか、染色して延伸した後、ホウ素化合物処理する方法が挙げられる。原液調製に際し使用される溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類及びこれらの混合物が用いられる。

【0012】上記溶媒中には少量例えば5〜30重量%の水を含有させても差し支えない。原液中のポリビニルアルコールの濃度は5〜20重量%程度が実用的である。該溶媒を用いて得られたポリビニルアルコール製膜原液は、キャスト法、押出法等任意の方法で製膜される。製膜方式としては乾・湿式製膜法にて、即ち、該溶液を口金スリットから一旦空气中、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気中に吐出し次いで凝固浴中に導いて未延伸フィルムを形成せしめる。又は、口金から吐出された製膜溶液は一旦ローラー、或いはベルトコンベアー等の上で溶剤を一部乾燥した後凝固浴中に導入しても差し支えない。

【0013】また、凝固浴に用いる溶媒には前記ポリビニルアルコールの溶媒と混和性を有するもので例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。ポリビニルアルコール系フィルムを得る方法としては、上記以外に所謂ゲル延伸法と呼ばれている方法も採用可能である。

【0014】即ち、ポリビニルアルコールを重合体濃度が30%以下になるよう溶媒に溶解してポリビニルアルコール製膜原液を調製する。該溶液をスリット状口金を通して空気又は不活性雰囲気中に吐出させ、次いで表面が冷却されたローラーやベルトコンベアーの上にあるいは凝固液中に導入してゲル化フィルムを形成させる。該ゲル化フィルムは脱溶媒後延伸させられる。該製膜法は前記乾・湿式製膜法と殆ど同じであるが重合体濃度が原液と変化しないようにゲル化フィルムを形成させる点で差がある。

【0015】この場合のポリビニルアルコール製膜原液の溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、ベンゼンスルホンアミド、カプロラクタム等が例示できる。

【0016】前記の如くして得られるポリビニルアルコール系未延伸フィルムは、次いで延伸及び染色が施される。延伸と染色は別々に行っても同時に行っても良い。別々に行う場合、延伸と染色の順序も任意である。延伸は一軸方向に3.5倍以上、好ましくは4.5倍以上延伸することが望ましい。この際、前記と直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度或いはそれ以上

の延伸)を行っても差し支えない。延伸時の温度条件は、50〜130℃の範囲から選ぶのが適当である。

【0017】フィルムへの染色つまり偏光素子の吸着はフィルムに偏光素子を含有する液体を接触させることによって行われる。通常は、ヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液、又はアゾ系、アントラキノン系、テトラジン系等の二色性染料の水溶液が用いられる。ヨウ素の濃度は0.1〜2.0g/l、ヨウ化カリウムの濃度は10〜50g/l、ヨウ素/ヨウ化カリウムの重量比は20〜100が適当であり、二色性染料の濃度は、0.1〜3.0g/lが適当である。染色時間は30〜500秒程度が実用的である。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。

【0018】接触手段としては浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用出来る。延伸及び染色の終了したフィルムは次いでホウ素化合物によって処理される。ホウ素化合物としてはホウ酸、ホウ砂が実用的である。ホウ素化合物は水溶液又は水-有機溶媒混合液の形で濃度0.5〜2.0mol/l程度で用いられる。

【0019】処理法は浸漬が望ましいが勿論塗布法、噴霧法も実用可能である。処理時の温度は50〜70℃、処理時間5〜20分程度が好ましく、必要に応じて処理中に、或いは処理後に延伸操作を行っても良い。

【0020】本発明の偏光板は、上記により偏光性能が付与されたポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも一面に、特定の保護フィルムを貼り合わせてなるものである。上記保護フィルムとしては、低透湿度で偏光板としての性能を損なわない光学的特性を有するものが用いられる。具体的には透湿度が80℃、90%RHの測定条件で $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 100\mu$ 以下で、透湿度が $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 100\mu$ より大きいと光学耐久性の点で効果が低下し、好ましくは $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 100\mu$ 以下であり、光弾性係数は $1 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下で光弾性係数が $1 \times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ より大きいと外部応力により光学歪みが生じやすく光学斑の原因となり、好ましくは $1 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下で、光学的特性として実質的に透明であり 100μ フィルムで光線透過率90%以上であることが必要である。尚、光弾性係数は外部応力に対する光学歪みの程度を示す値であり、値が小さければ小さい程、偏光板の保護フィルムとして光学的に良好であり、エリブソメータを用いて波長633nmで測定を行った。

【0021】本発明に用いられる保護フィルムは、上記の条件を満足するものであれば使用可能であり、非晶性ナイロン、環状オレフィン等のポリマーが使用でき、特に環状オレフィン重合体である熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は耐酸性、耐薬品性に優れ、その光弾性係数が $3 \sim 9 \times 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ と小さく、透湿度も80℃、90%RH下で $40 \sim 70\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 1$

00 μ と低い値を示し、保護フィルムとして好適な材料である。

【0022】熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂としては、例えば(イ)ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体を、必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加の如き変性を行った後に、水素添加した樹脂、(ロ)ノルボルネン系モノマーを付加重合させた樹脂、(ハ)ノルボルネン系モノマーとエチレンや α -オレフィンなどのオレフィン系モノマーと付加重合させた樹脂、(ニ)ノルボルネン系モノマーとシクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロシクロペンタジエンなどの環状オレフィン系モノマーと付加重合させた樹脂などが挙げられる。重合は、重合触媒としてIr、Os、Ruの三塩化物の含水塩、 MoCl_5 、 WCl_6 、 ReCl_5 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ 、 $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo}/\text{TiCl}_4$ 、 $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{W}/\text{TiCl}_4$ 、 $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}/\text{WCl}_6$ 等を用いて常法により行うことが出来、更に水素添加も常法により行うことが出来る。

【0023】ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン及び5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のアルキル及び/又はアルキリデン置換体、これらのハロゲン等の極性基置換体；6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン等のジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキル及び/又はアルキリデン置換体、及びハロゲン等の極性置換体；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロシクロペンタジエン等；4,9:5,8-ジメタノ-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4,11:5,10:6,9-トリメタノ-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン等のシクロペンタジエンの3~4量体等が挙げられる。

【0024】上記の環状オレフィン重合体等を偏光板の

保護フィルムとするには、溶剤キャスト法、押出法等の公知の製膜方法を用いることにより行うことが出来る。

【0025】又、保護フィルムを偏光性能を付与したポリビニルアルコール系フィルムの少なくとも片面に貼り合わせるには、通常接着剤が使用されるが該接着剤としては、アクリル系接着剤、ポリエステル-イソシアネート系接着剤等が用いられる。又、該保護膜を構成する高分子化合物には、所望によりフェノール系やリン系の酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線安定剤などの各種添加剤を添加しても良い。

【0026】かくして得られた偏光板は、更に粘着剤層及び剥離フィルムを付加することが出来る。

【0027】

【作用】本発明の偏光板は、高温下での耐湿熱性に優れ長時間放置しても高偏光度、高単体透過率を保持しており、車両用途、各種工業計器類の表示等の過酷な条件で使用された場合にも、大変有用である。

【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、本発明でいう偏光度とは数1で示される。

【0029】

【数1】

$$\sqrt{\frac{H_{11}-H_1}{H_{11}+H_1}} \times 100 (\%)$$

ここで H_{11} は2枚の偏光フィルムサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が同一方向になる様に重ね合わせた状態で分光光度計を用いて測定した透過率(%)、 H_1 は2枚のサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が互いに直交する方向になる様に重ね合わせた状態で測定した透過率(%)である。

【0030】実施例1

平均重合度3800、ケン化度99.5モル%のポリビニルアルコール100部を水に溶解し、5.0重量%濃度の溶液を得た。該液をポリエチレンテレフタレート上に流延後乾燥し原反フィルムを得た。このフィルムをチャックに装着しヨウ素0.2g/l、ヨウ化カリウム60g/lよりなる水溶液中に30℃にて240秒浸漬し、次いでホウ酸70g/l、ヨウ化カリウム30g/lの組成の水溶液に浸漬すると共に、同時に6.0倍に一軸延伸しつつ5分間に渡ってホウ酸処理を行った。最後に室温で24時間乾燥した。該フィルムの両面にアクリル系接着剤を用いて、6-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレンの開環重合、水素添加反応により得られた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂(80℃、90%RHで透湿度50g/m²・24hr・100 μ 、光弾性係数6.3 $\times 10^{-13}$ cm²/dyne)の流延法に

より作製したフィルム（厚み 100μ ）を貼り合わせ偏光板とした。

【0031】該偏光板について耐湿熱性試験（ 80°C 、 $90\%\text{RH}$ 、 500 時間放置）を行い、単体透過率及び偏光度を、分光光度計（日本電色工業（株）製SZS-Σ80）により測定し試験前後の各々の変化量を評価した。結果は表1に示す。

【0032】実施例2

平均重合度 1700 の、ケン化度 99 、 7 モル%のポリビニルアルコールを用いた以外は、実施例1と同一の実験を行った。結果は表1に示す。

【0033】比較例1

80°C 、 $90\%\text{RH}$ で透湿度が $320\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 100\mu$ 、光弾性係数が $6.0 \times 10^{-13}\text{cm}^2/\text{dyn}$ である流延法により作成したポリメチルメタクリレートフィルム（厚み 100μ ）を保護フィルムとして*

*用いた以外は、実施例1と同一の実験を行った。結果は表1に示す。

【0034】比較例2

80°C 、 $90\%\text{RH}$ で透湿度が $620\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 100\mu$ 、光弾性係数が $7.2 \times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{dyn}$ であるポリカーボネートフィルム（厚み 100μ ）を保護フィルムとして用いた以外は、実施例1と同一の実験を行った。結果は表1に示す。

【0035】比較例3

80°C 、 $90\%\text{RH}$ で透湿度が $23\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 100\mu$ 、光弾性係数が $2.7 \times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{dyn}$ である高密度ポリエチレンフィルム（厚み 100μ ）を保護フィルムとして用いた以外は、実施例1と同一の実験を行った。結果は表1に示す。

【0036】

【表1】

	偏 光 性 能			
	製造直後		耐湿熱性試験後	
	単体透過率 (%)	偏光度 (%)	単体透過率 の変化量	偏光度の 変化量
実施例1	40.0	100.0	+0.3	-1.7
実施例2	39.8	100.0	+3.3	-2.1
比較例1	40.1	100.0	+7.8	-14.8
比較例2	39.5	100.0	+9.1	-15.1
比較例3	39.9	100.0	+8.8	-17.3

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、高温下での耐湿熱性に優れ長時間放置しても高偏光度、高単体透過率を保持し※

※た偏光板が得られ、車両用途、各種工業計器類の表示等の過酷な条件で使用された場合にも、大変有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成6年11月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】ポリビニルアルコールにおけるケン化度は

$85 \sim 100$ モル%、好ましくは $98 \sim 100$ モル%が実用的である。又、本発明のポリビニルアルコールの平均重合度としては、本発明の効果をj得るためには 1100 以上、好ましくは 1500 以上、更に好ましくは $2600 \sim 5000$ 、特に好ましくは $3500 \sim 5000$ の高重合度ポリビニルアルコールが有利である。